

УДК 543.554.6

Ж. О. Кормош – кандидат хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Т. І. Савчук – аспірант кафедри аналітичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

I₂Br⁻-селективний потенціометричний сенсор на основі іонного асоціату метилового фіолетового

*Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії
ВНУ імені Лесі Українки*

Створено пластифікований I₂Br⁻-селективний сенсор, що містить як електродоактивну речовину іонний асоціат йодброміду метилового фіолетового. Робочий інтервал рН-сенсора 2–10. Інтервал лінійності електродної функції знаходиться в межах 1·10⁻⁷–1·10⁻¹ моль/л, крутизна 4–76 мВ/рС. Розроблений сенсор апробовано при потенціометричному титруванні аскорбінової кислоти та сульфиту натрію.

Ключові слова: йодбромідний сенсор, іонний асоціат, потенціометрія.

Кормош Ж. А., Савчук Т. И. I₂Br⁻-селективный потенциометрический сенсор на основе ионного ассоциата метилового фиолетового. Разработан пластифицированный I₂Br⁻-селективный сенсор, который содержит как электродоактивное вещество – иодидбромид метилового фиолетового. Рабочий интервал рН-сенсора 2–10. Интервал линейности электродной функции составляет 1·10⁻⁷–1·10⁻¹ моль/л, крутизна 42–76 мВ/рС. Разработанный сенсор апробирован при потенциометрическом титровании аскорбиновой кислоты и сульфита натрия.

Ключевые слова: иодбромидный сенсор, ионный ассоциат, потенциометрия.

Kormosh Zh. O., Savchuk T. I. Iodinebromid-Selective Electrode on the Basis of Ionic Associate of Methyl Violet Iodinebromid. The I₂Br⁻-selective electrode-sensor with an ionic associates of methyl violet iodinebromide as electrode-active substance were developed. The pH working range is 2–10. The linearity ranges of the electrode function are 1·10⁻⁷–1·10⁻¹ mol/l, the electrode function slopes are 42–76 mV/decade. The efficiency of the use of sensor for the ascorbic acid and sodium sulfite determination was shown by potentiometric titration methods.

Key words: iodinebromide sensor, ionic associates, potentiometri.

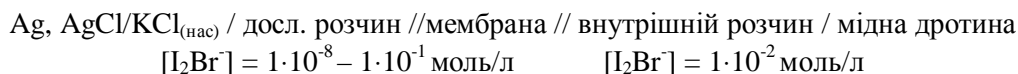
Постановка наукової проблеми та її значення. Актуальність розробки потенціометричних сенсорів зумовлена очевидними перевагами методу потенціометрії (простота, експресність, чутливість, селективність, можливість проведення аналізу в каламутних і забарвлених середовищах і т. п.). Більшість із них є плівкові пластифіковані полімерні мембрани, причому часто як полімерна матриця використовується полівінілхлорид (ПВХ). Застосування таких сенсорів можливо у варіантах прямої потенціометрії і потенціометричного титрування [1].

Відомо, що потенціометричні сенсори на основі іонних асоціатів (ІА) основних барвників мають хороші експлуатаційні та метрологічні характеристики і можуть бути рекомендовані як електродоактивні речовини для розробки нових потенціометричних сенсорів для широкого кола аніонів [2–6].

Метою нашої роботи є розробка потенціометричного сенсора на основі іонного асоціату – йодброміду метилового фіолетового (МФ).

Експериментальна частина. Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин I₃⁻ із концентрацією 1·10⁻¹ моль/л. Для цього точну наважку йоду розчиняли в 0,25 моль/л розчині KBr. Робочі розчини I₂Br⁻-іонів 1·10⁻⁸–1·10⁻² моль/л готували послідовним розведенням вихідного розчину у 0,25 моль/л розчині KBr у день експерименту. Іонну силу підтримували 0,25 моль/л розчином KBr. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [7] із відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на іонометрі И-160.М (похибка вимірювання $\pm 1,0$ мВ); як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЭВЛ-1М 3 при температурі 25,0 °С. При вимірюваннях користувалися класичною схемою будови електрохімічного кола:



Для моделювання складу мембрани як матрицю використовували ПВХ; досліджено мембрани, пластифіковані дибутилфталатом (ДФФ), диоктилфталатом (ДОФ), динонілфталатом (ДНФ), дибутилсебаценатом (ДБС), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ІА синтезовано за такою методикою: спочатку приготували 10^{-2} моль/л розчини МФ і I_2Br^- . Тоді по краплях, при постійному перемішуванні, до розчину барвника додавали розчин I_2Br^- і суміш залишали при кімнатній температурі до наступного дня для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька разів промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі протягом 48 год.

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [8; 9] так. Зважували 0,2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (електродоактивної речовини – ЕАР) (щоб концентрація складала 5–15 % від загальної маси мембрани), а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили певну кількість пластифікатора (ДФФ, ДОФ, ДБС, ТКФ, ДНФ), 0,6 мл розчинника пластифікатора (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили у форму (кільце діаметром 1,7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини, і сушили на повітрі протягом 2–4 діб. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі “LEICAVMHTAUTO”.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. На електродні характеристики ІСЕ істотно впливає концентрація ЕАР у мембрані. Для того, щоб судити про оптимальний вміст ЕАР у мембрані, досліджено калібрувальні залежності мембран із різним вмістом ЕАР (5 %, 7 %, 9 %, 10 %, 12 %, 15 %). Для сенсора, пластифікованого ДНФ (45 %), дані наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Вплив вмісту ІА в мембрані на електрохімічні характеристики ІСЕ

Вміст ЕАР, %	S , мВ/рС	a , моль/л	C_{\min} , моль/л
5	59 ± 2	$1 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
7	58 ± 3	$1 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
9	60 ± 1	$1 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
10	62 ± 2	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$
15	58 ± 2	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Як бачимо, вже при вмісті 9 % у мембрані концентрація ЕАР приводить до збільшення чутливості з кутом нахилу калібрувальної кривої 60 мВ/рС. При вмісті від 5–15 % спостерігаються найкращі електродні характеристики щодо крутизни, причому числове значення електродних функцій найчастіше відповідає або дещо перевищує теоретичне значення нерстівської функції для однозарядних іонів (59 мВ/рС). Вміст ЕАР 10 % відповідає чутливості, яка сягає порядку $n \cdot 10^{-8}$.

Установлено, що найкращі електродні характеристики щодо чутливості та крутизни мають мембрани, пластифіковані ТКФ та ДНФ (табл. 2). Дещо гірші властивості мають мембрани, пластифіковані ДБС, для яких крутизна електродних функцій не досягає теоретичного значення для однозарядних іонів.

Таблиця 2

Вплив природи пластифікатора на основні електрохімічні характеристики ІСЕ

Пластифікатор, %	S , мВ/рС	a , моль/л	C_{\min} , моль/л
ДОФ, 45	$59,0 \pm 1,5$	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
ДФФ, 45	$45,0 \pm 1,0$	$9 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
ДБС, 45	$11,0 \pm 1,3$	$6 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$

ТКФ, 45	$64,0 \pm 1,4$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$
ДНФ, 45	$52,0 \pm 1,0$	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$

Досліджено також вплив умісту самого пластифікатора на крутизну електродної функції, її лінійність та межу виявлення. Кількість пластифікатора для виготовлення мембран змінювали в межах 35–65 % стосовно кількості внесеного ПВХ, а вміст ЕАР складав 10 %. Із табл. 3 бачимо, що найвища чутливість при вмісті пластифікатора 45 % $n \cdot 10^{-8}$, але крутизна дещо не дотягує, а при вмісті 65 % ДНФ крутизна сягає порядку $n \cdot 10^{-6}$ із кутом нахилу 76 мВ/рС.

Таблиця 3

Вплив вмісту пластифікатора на основні електрохімічні характеристики сенсорів

Пластифікатор, %	S , мВ/рС	a , моль/л	C_{\min} , моль/л
ДНФ, 35	$64,0 \pm 1,5$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
ДНФ, 45	$52,0 \pm 1,0$	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$
ДНФ, 55	$66,0 \pm 1,3$	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$
ДНФ, 65	$76,0 \pm 1,4$	$9 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$

Установлено, що на електродні характеристики I_2Br^- -сенсорів практично не впливають Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , тартат-, цитрат-, бензоат-, саліцилат-, оксалат-, фталат іони, глюкоза, гліцин, гістидин, аспірин, значні кількості SCN^- , ClO_4^- -іонів та ін. Потенціал розроблених сенсорів є сталим у межах рН 2 – 10, що видно з рис. 1.

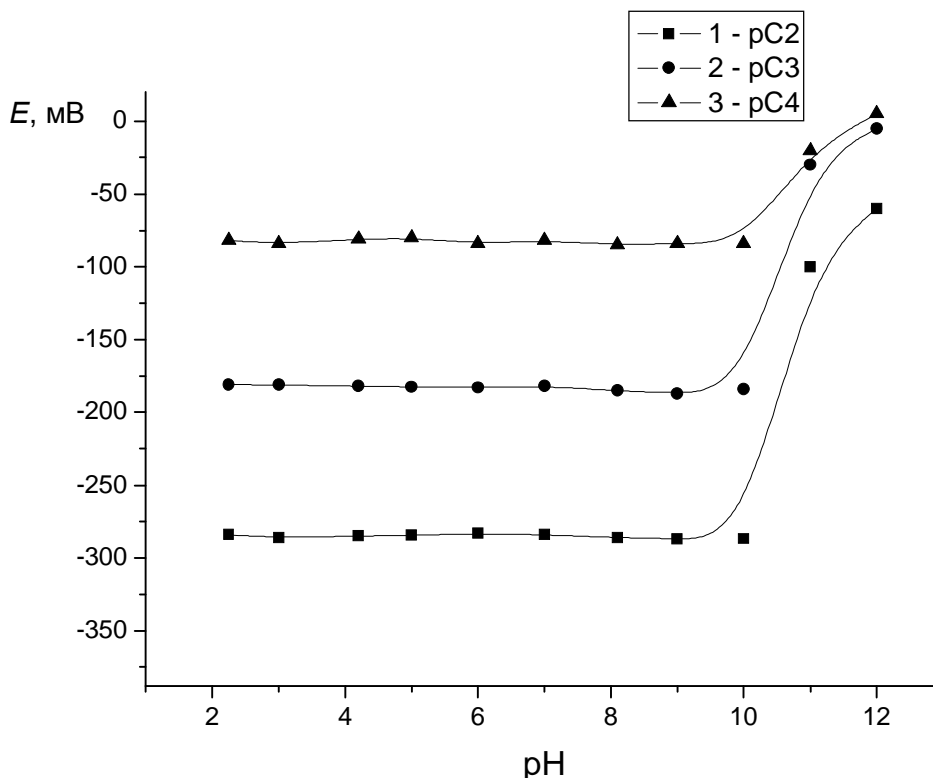


Рис. 1. Вплив рН середовища на потенціал мембрани

Досліджено можливість використання розроблених сенсорів як індикаторних при титруванні аскорбінової кислоти та Na_2SO_3 . Титрування проводили методом наважок (аскорбінової кислоти масою 15,86 мг та 5,13 мг Na_2SO_3) розчином $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л KI_2Br . Як видно з рис. 2, спостерігається типова крива титрування, що свідчить про можливість практичного використання розроблених сенсорів. Результати титрування зведено в табл. 4.

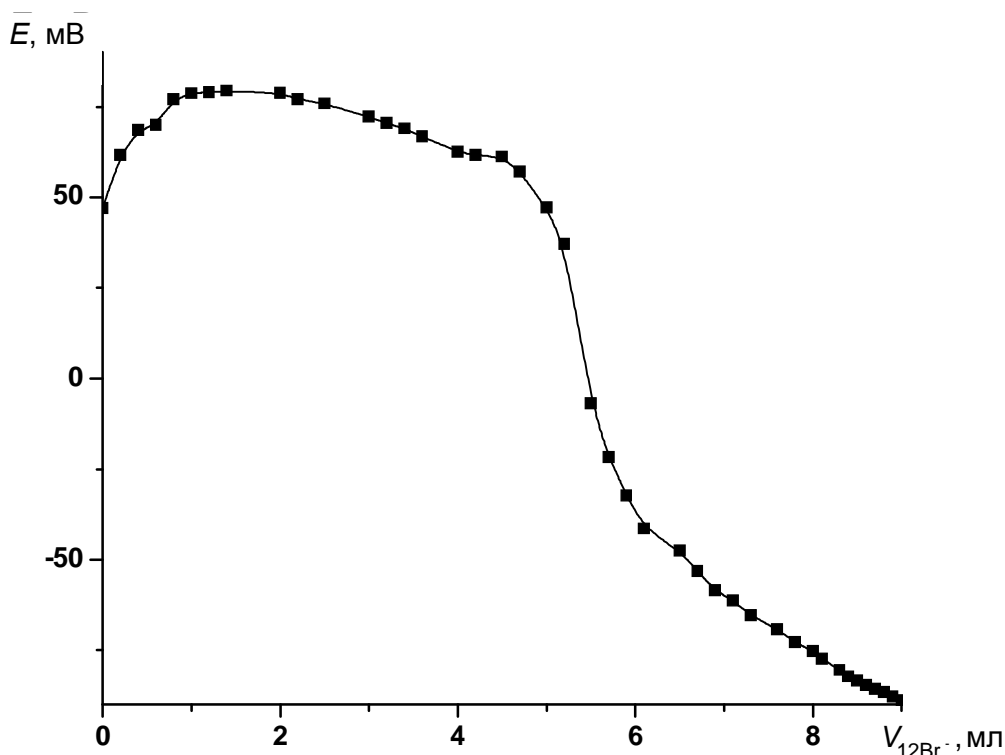


Рис. 2. Крива титрування аскорбінової кислоти

Таблиця 4

Результати визначення ($n = 3$; $P = 0,95$)

Введено, мг	Знайдено, мг		$\overline{X} \pm \varepsilon_{t,P}$
	x	X_c	
Аскорбінова кислота			
15,86	16,14 15,99 16,01	16,01	$15,86 \pm 0,25$
Na ₂ SO ₃			
5,13	5,13 5,12 5,11	5,12	$5,13 \pm 0,11$

Висновки. Розроблено та досліджено умови роботи запропонованого сенсора на основі іонного асоціату – йодбромиду метилового фіолетового. Установлено вплив рН розчину, природи пластифікатора, ЕАР та ін. на хіміко-аналітичні характеристики сенсора. Створено чутливий та селективний йодбромідний сенсор, який апробований при визначенні аскорбінової кислоти та сульфїту натрію методом потенціометричного титрування.

Література

1. Buhlmann P. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes : 2. Ionophores for potentiometric sensors / P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker // Chem. Rev. – 1988. – Vol. 98. – P. 1593–1687.
2. Bazel Ya. R. Ionophores based on cationic dye-containing ion pairs and their use in ion-selective electrodes / Ya. R. Bazel // J. Anal. Chem. – 2002. – Vol. 57, № 12. – P. 1066–1071.
3. Базель Я. Р. Новий ауром-селективний електрод з пластифікованою мембраною / Я. Р. Базель, Б. М. Ломага, Т. О. Кулаков // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 6. – С. 98–101.
4. Kormosh Zh. Potentiometric determination of diclofenac in pharmaceutical formulation by membrane electrode based on ion associate with base dye / Zh. Kormosh, I. Hunka, Ya. Bazel // Chinese Chemical Letters. – 2007. – Vol. 18, № 9. – P. 103–106.

5. Кормош Ж. О. Розробка та дослідження диклофенак-селективного електроду / Ж. О. Кормош, І. П. Гунька, Я. Р. Базель // Наук. вісн. Харк. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 15 (38), № 770. – С. 99–103.
6. Кормош Ж. О. Пластифіковані мембранні диклофенак-селективні електроди / Ж. О. Кормош, І. П. Гунька, Я. Р. Базель // Наук. вісн. Волин. держ. ун-ту ім. Лесі Українки. Хімічні науки. – 2007. – № 13. – С. 44–55.
7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – V изд. : перераб. и доп. / Лурье Ю. Ю. – М. : Химия, 1979. – 480 с.
8. Камман К. Работа с ионоселективными электродами / К. Камман ; [пер. с нем.]. – М. : Мир, 1980. – 283 с.
9. Никольский Б. П. Ионоселективные электроды / Б. П. Никольский, Е. А. Матерова. – Л. : Химия, 1980. – 240 с.

Статтю подано до редколегії
23.12.2009 р.